

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/19/2

003526031

WPI Acc No: 1982-74016E/ 198235

Film and fibre forming polyarylate prepn. - from aliphatic dicarboxylic acid ester by reaction with bisphenol and tert.-amine in solvent

Patent Assignee: AS GEOR PHYSIOL INS (AGPH-R)

Inventor: KATSARAVA R D; KHARADZE D P; ZAALISHVIL M M

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 876663	B	19811030				198235 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2854671 A 19791111

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 876663	B		6		

Abstract (Basic): SU 876663 B

Polyarylates based on aliphatic dicarboxylic acids and bis-phenols, are made by reaction in an organic solvent in presence of a tert-amine.

The process is simplified and final prod. yield is increased to 91-98% by using the acid diesters and a reaction temp. of 25-26 deg. C.

The esters are of formula: X-OCO-R-OCO-X, (where R is (CH₂)_n, n is 1-8), and X is p-nitro-phenylene, or 2,4-dinitro-phenylene or gp. of formula (I) or pentachloro-phenyl gp.). (6pp)

Title Terms: FILM; FIBRE; FORMING; POLYARYLATE; PREPARATION; ALIPHATIC; DI; CARBOXYLIC; ACID; ESTER; REACT; DI; PHENOL; TERT; AMINE; SOLVENT

Derwent Class: A23

International Patent Class (Additional): C08G-063/16

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E02; A10-D; A12-S05K; A12-S06

Plasdoc Codes (KS): 0016 0034 0226 0230 1291 1369 1373 1377 1384 1407 1448 1450 1452 1454 2043 2064 2151 2172 2382 2394 2513 2524 2528

Polymer Fragment Codes (PF):

001 013 02& 04& 081 143 144 151 155 157 159 160 161 162 220 221 222 239 262 273 293 344 345 355 400 402 405 417 435 481 483 689

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 11.11.79 (21) 2854671/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.10.81. Бюллетень № 40

Дата опубликования описания 30.10.81

(11) 876663

(51) М. Кл.³

С 08 G 63/16

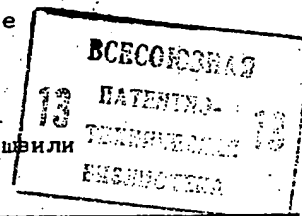
(53) УДК 678.674
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

М.М.Заалишвили, Р.Д.Кацарава, Д.П.Харадзе
и Л.М.Авалишвили

(71) Заявитель

Институт физиологии им. акад. И.С.Бериташвили
АН Грузинской ССР



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТОВ

1

Изобретение относится к синтезу высокомолекулярных полиарилатов на основе алифатических дикарбоновых кислот и бис-фенолов, которые могут найти применение в различных областях народного хозяйства, как пленко- и волокнообразующие полимеры.

Известен способ получения полиарилатов на основе бис-фенолов и дихлорангидридов алифатических дикарбоновых кислот в условиях межфазной поликонденсации [1].

Полиарилаты, полученные этим способом, имеют низкие вязкостные характеристики из-за высокой скорости гидролиза хлорангидридных групп алифатических дикарбоновых кислот водно-щелочным раствором, что приводит к остановке роста цепи макромолекул.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина [2].

Этим способом (метод растворной поликонденсации) полиарилаты на основе дихлорангидридов ароматической кислоты и бис-фенола имеют высокие вяз-

2

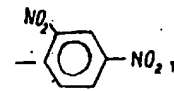
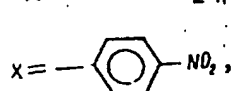
костные характеристики и обладают хорошими пленко- и волокнообразующими свойствами.

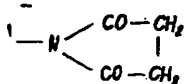
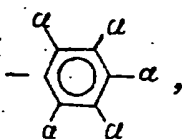
На основе дихлорангидридов алифатических кислот методом растворной поликонденсации получают полиарилаты с низкими вязкостными характеристиками, что обусловлено протеканием побочных процессов образования кетена при взаимодействии кислот с третичными аминами, и имеющие неоднородное, разноразветвленное строение полимерных цепей.

Цель изобретения - упрощение технологии процесса.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина, в качестве производных дикарбоновых кислот используют диэфиры алифатических дикарбоновых кислот общей формулы:

$X - OCO - R - OCO - X$,
где $R = -(CH_2)_n$ ($n=1-8$);





и процесс проводят при 25–65°C.

Вязкостные характеристики полученных полиэфиров составляют 0,22 – 0,94 дл/г в зависимости от природы активирующей группы и условий синтеза полиэфира.

Полученные полиэфиры растворимы в 1,2-дихлорэтано, NN-диметилацетамиде, гексаметилфосфорамиде, N-метил-2-пирролидоне, диметилсульфоксиде, образуя высококонцентрированные растворы.

Их 10%-ных растворов полиэфиров в 1,2-дихлорэтано методом полива на стеклянные подложки получают пленки, имеющие прочность на разрыв 800–1200 кг/см² и удлинение 5–10%.

Пример 1. К 2,39 г (0,005 моль) бис-2,4-динитрофениладипината добавляют 1,59 г (0,005 моль) фенолфталеина, 5,5 мл 1,2-дихлорэтана и 2,8 мл триэтиламина (концентрация 0,6 моль/л). Реакционную смесь перемешивают при 25°C в течение 3 ч. Вязкий реакционный раствор выливают в спирт, выпавший полимер отфильтровывают и экстрагируют этилацетатом в аппарате Сокслетта, затем сушат. Выход 97%, $\eta_{пр} = 0,94$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 2. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-2,4-динитрофениловый эфир янтарной кислоты. Реакционную смесь перемешивают при 60°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 97%, $\eta_{пр} = 0,46$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C $C = 0,5$ г/дл.

Пример 3. Синтез полимера проводят в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют метилэтилкетон. Реакционную смесь перемешивают при 50°C в течение 0,5 ч, а затем при 25°C в течение 2,5 ч. Выход полимера 98%, $\eta_{пр} = 0,82$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 4. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют бензол. Реакционную смесь перемешивают при 60°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 97%, $\eta_{пр} = 0,58$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 5. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-2,4-динитрофениладипинат. Реакционную смесь

перемешивают при 65°C в течение 1 ч, а затем при 25°C в течение 2 ч. Выход полимера 92%, $\eta_{пр} = 0,38$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 6. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-пентахлорфениладипинат. Реакционную смесь перемешивают при 65°C в течение 2 ч, а затем при 25°C в течение 1 ч. Выход полимера 93%, $\eta_{пр} = 0,29$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 7. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, но в качестве диэфира используют бис-N-оксисукцинимидадипинат. Выход полимера 94%, $\eta_{пр} = 0,28$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 8. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют диметилсульфоксид. Выход полимера 93%, $\eta_{пр} = 0,26$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 9. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве растворителя используют N,N-диметилацетамид. Выход полимера 91%, $\eta_{пр} = 0,22$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Пример 10. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, но в качестве бис-фенола используют диан. Выход полимера 96%, $\eta_{пр} = 0,82$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.

Примеры 11–16. Синтез полиэфиров осуществляют в соответствии с примером 1, но в качестве диэфира используют бис-2,4-динитрофениловые эфиры малоновой, глутаровой, пимелиновой, пробоковой, азелаиновой, себаценовой кислот.

Пример 17. Синтез полиэфира осуществляют в присутствии алифатического 1,3-пропандиола. К смеси 2,39 г (0,005 моль) бис-2,4-динитрофениладипината, 1,59 г (0,005 моль) фенолфталеина, 2,8 мл триэтиламина в 5,5 мл 1,2-дихлорэтана добавляют 0,76 г (0,01 моль) 1,3-пропандиола и реакционную смесь перемешивают при 25°C в течение 3 ч. Получают полимер с выходом 96%, $\eta_{пр} = 0,88$ дл/г в 1,2-дихлорэтано при 25°C, $C = 0,5$ г/дл.




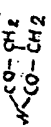
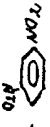
Образование высокомолекулярного полиэфира при соотношении диол: активированный эфир = 3:1 свидетельствует об отсутствии взаимодействия между активированным диэфиром и алифатическими гидроксильными группами. В противном случае в результате нарушения эквивалентности должны были бы

образоваться лишь низкомолекулярные продукты.


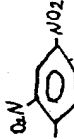
Данный пример свидетельствует о высокой селективной ацилирующей спо-

собности активированных диэфиров по сравнению с дихлорангидридами.

Условия синтеза и характеристики полиарилатов, полученных по примерам 1-17, приведены в таблице.

Пример	Диэфир-общей формулы I, где		Бис-фенол	Реакционная смесь	Темпе- рату- ра реак- ций, °C, (Вре- мя ре- акции, ч)	Вы- ход, %	Упр дл/г в 1,2-дихлор- этане, t = 25°C, c=0,5	Свойства пленок	
	R =	X =						σ , кг/см ²	ϵ , %
1	$-(CH_2)_4-$		Фенолфтале- ин	1,2-дихлор- этан	25(3)	97	0,94	1200	10
2	$-(CH_2)_2-$	-	Фенолфтале- ин	1,2-дихлор- этан	60(1) 25(2)	97	0,46	800	5
3	$-(CH_2)_4-$	-	Фенолфтале- ин	Метилкетон	50(0,5) 25(2,5)	98	0,82	1100	8
4	$-(CH_2)_4-$	-	Фенолфтале- ин	Бензол	60(1) 25(2)	97	0,58	880	5
5	$-(CH_2)_4-$		Фенолфтале- ин	1,2-дихлор- этан	65(1) 25(2)	92	0,38	-	-
6	$-(CH_2)_4-$		Фенолфтале- ин	1,2-дихлор- этан	65(2) 25(1)	93	0,29	-	-
7	$-(CH_2)_4-$		Фенолфтале- ин	1,2-дихлор- этан	25(3)	94	0,28	-	-
8	$-(CH_2)_4-$		Фенолфтале- ин	Диметилсуль- фоксид	25(3)	93	0,26	-	-
9	$-(CH_2)_4-$	-	Фенолфтале- ин	N,N-диметил- ацетамид	25(3)	91	0,22	-	-
10	$-(CH_2)_4-$	-	Диан	1,2-дихлор- этан	25(3)	96	0,82	1050	10
11	$-(CH_2)_4-$	-	Фенол- фталеин	1,2-дихлор- этан	60(1) 25(2)	91	0,18	-	-

Продолжение таблицы

Пример	Дизфир-общей формулы		Бисфенол	Реакционная смесь	Температура реакции, °C (Время реакции, ч)	Выход, %	η _{sp} , дл/г в 1,2-дихлорэтане, t=25°C, C=0,5 кг/см ²	Свойства пленок	
	R =	где X =						σ, кг/см ²	ε, %
12	-(CH ₂) ₃ -	- " -	- " -	- " -	60 (1) 25 (2)	94	0,44	-	-
13	-(CH ₂) ₅ -	- " -	Диан	- " -	60 (1) 25 (2)	95	0,65	-	-
14	-(CH ₂) ₆ -	- " -	- " -	- " -	60 (1) 25 (2)	97	0,62	-	-
15	-(CH ₂) ₇ -	- " -	Фенолфта- леин	- " -	60 (1) 25 (2)	95	0,72	-	-
16	-(CH ₂) ₈ -		- " -	- " -	60 (1) 25 (2)	96	0,58	-	-
17	-(CH ₂) ₄ -		Фенолфта- леин +HO(CH ₂) ₃ -OH (1 : 2)	- " -	25 (3)	96	0,88	-	-

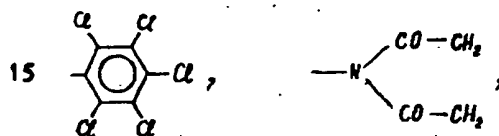
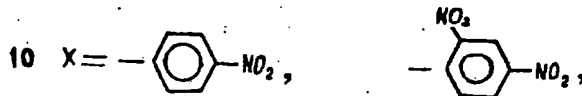
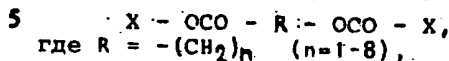
Предлагаемый способ позволяет синтезировать высокомолекулярные полиэфиры на основе алифатических дикарбоновых кислот, высокая селективность способа (ацилируются ароматические гидроксильные группы и не затрагиваются алифатические) дает возможность синтезировать регулярные полиэфиры, обладающие пленко- и волокнообразующими свойствами (из-за отсутствия протекания побочных процессов взаимодействия диэфиров с третичными аминами и реакций гидролиза функциональных групп).

Таким образом, использование в качестве производных дикарбоновых кислот диэфиров алифатических дикарбоновых кислот общей формулы I в способе получения полиарилатов позволяет упростить технологию процесса.

Формула изобретения

Способ получения полиарилатов путем взаимодействия производных дикарбоновых кислот в среде органического растворителя в присутствии третичного амина, о т л и ч а ю -

щ и я с я тем, что, с целью упрощения технологии процесса, в качестве производных дикарбоновых кислот используются диэфиры алифатических дикарбоновых кислот общей формулы



и процесс проводят при 25-65°C.

20 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. М., "Химия", 1970, с. 312.

25 2. Коршак В.В. и др. Неравновесная поликонденсация, М., "Наука", 1972 с. 164 (прототип).

Составитель И.Чернова

Редактор Н.Безродная Техред С.Мигунова

Корректор Н.Швыдкая

Заказ 9498/30

Тираж 533

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4